UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 239.

Etablissement d'un Tableau dichotomique pour l'Analyse des Sucres

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 3 Février 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Y. Z. NAGUIB, Pharmacien

Examinateurs de la Thèse

M. VOLMAR, Professeur, mobilisé, Président.
M. C. LAPP, Doyen délégué, Président suppléant.
M. le Dr CASTAIGNE, Professeur.
Mme S. LALLEMAND, Chef de Travaux.

IMPRIMERIE GÉNERALE
J. DE BUSSAC
2, Cours Sablon,
Clermont-Ferrand
—
1940

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 239.

Etablissement d'un Tableau dichotomique pour l'Analyse des Sucres

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 3 Février 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Y. Z. NAGUIB, Pharmacien

Examinateurs de la Thèse

M. VOLMAR, Professeur, mobilisé, Président.
M. C. LAPP, Doyen délégué, Président suppléant.
M. le Dr CASTAIGNE, Professeur.
Mme S. LALLEMAND, Chef de Travaux.

IMPRIMERIE GÉNERALE
J. DE BUSSAC
2, Cours Sablon,
Clermont-Ferrand

1940

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ❋, I. ❦, C. ❀
VOLMAR, *Assesseur*, I. ❦
N..., *Secrétaire*

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ❦, ❀

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ❋, I. ❦, C. ❀	Bactériologie
	LAVIALLE, ❋, I. ❦, ❀	Botanique
	VOLMAR, I. ❦	Chimie organique
	GUILLAUME, ❋, ⚕, I. ❦, ❀ ...	Pharmacie galénique
	LAPP, I. ❦	Chimie analytique
	CORDIER, ❦	Pharmacie chimique
	R. SARTORY, ❦, ❀	Matière médicale

MAITRE DE CONFERENCE

M. DUQUENOIS ... ... Toxicologie

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ❦, ❀

COURS COMPLEMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène
	LAVIALLE	Hydrologie
	VOLMAR	Chimie minérale
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	EISENMANN	Législation et Déontologie
	CORDIER	Chimie biologique
	R. SARTORY...	Cryptogamie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ⚕, I. ❦, ...	Chimie pharmaceutique
	Me LALLEMAND, ❦	Chimie et Physique
	MEYER, ❦	Bactériologique et Parasitologie
	JÆGER	Histoire naturelle

A MON MAITRE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR Y. VOLMAR

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE GÉNÉRALE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

ACTUELLEMENT
PHARMACIEN-CAPITAINE DES SERVICES Z DE L'ARMÉE

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A NOTRE PRÉSIDENT DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR Ch. LAPP

PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE
ET DE TOXICOLOGIE
DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Hommage et respectueuse reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543521_0158

A MES JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR CASTAIGNE,

PROFESSEUR AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
MÉDECIN DES HOPITAUX DE PARIS
PROFESSEUR DE CLINIQUE MÉDICALE
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE DE CLERMONT-FERRAND
MEMBRE ASSOCIÉ NATIONAL DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

MADAME LALLEMAND

CHEF DE TRAVAUX DE LA FACULTÉ
DE PHARMACIE DE STRASBOURG
CHARGÉ DE COURS DE CRYPTOGAMIE

Hommage de profonde gratitude.

A MON PERE ET MA MERE

Trop faible témoignage de ma profonde reconnaissance et ma vive affection filiale qui dépasse toutes nos paroles.

Ce modeste travail que nous avons accompli ne couvre pas le lourd sacrifice qu'ils ont fait pour nous jusqu'ici. Et c'est pourquoi nous estimons notre tâche pas encore terminée, elle n'est qu'une étape d'une longue période de travail que nous souhaitons mener à bien.

A MA SŒUR

A MES PARENTS ET AMIS

Etablissement
d'un Tableau dichotomique
pour
l'Analyse des Sucres

Introduction

Les problèmes que posent l'analyse et le dosage des sucres sont si fréquents et si souvent rencontrés dans les Laboratoires d'analyse, aussi bien par les chercheurs que par les techniciens, que tout ce qui touche l'analyse, la recherche et le dosage des sucres présente un vif intérêt.

Les chercheurs qui ont pour but de trouver dans les drogues les sucres inconnus, font appel aux déterminations de leurs prédécesseurs.

D'excellents ouvrages, comme le traité classique de Maquenne sur les Sucres et beaucoup d'autres auteurs devenus classiques, permettent de trouver les réactions

caractéristiques de chaque sucre. Il y a aussi des méthodes générales qui permettent dans une catégorie déterminée d'identifier tel ou tel sucre : on connaît la célèbre méthode de la Phénylhydrazine.

On trouve également en consultant les publications des articles traitant les recherches et les dosages de tel ou tel sucre, et on peut, le cas échéant, quand on suppose dans une drogue par exemple, la présence de ce sucre, faire une réaction caractéristique qui permette de l'identifier puis de le doser. Ce problème semble, en apparence, soulever d'assez grandes difficultés quand on ne peut se faire une idée de la nature des sucres inconnus.

Il arrive parfois, que des recherches antérieures ont déjà résolu brièvement la question, ou ont déjà mis le chercheur sur la voie, limitant les recherches dans un intervalle assez étroit. Mais ce n'est pas toujours le cas et il arrive souvent que dans les applications de la Chimie Analytique et de la Matière Médicale, le chercheur soit un peu gêné, d'une part, par la multiplicité des réactions d'identification absolue, d'autre part, par les difficultés qu'il peut rencontrer pour trouver des détails techniques suffisants, lui permettant de mettre en jeu, à coup sûr, telle ou telle méthode.

Sans doute, les études préliminaires peuvent-elles permettre en délimitant le champ des recherches, de mettre en jeu la méthode la meilleure et la plus propice à l'identification d'un sucre, mais il nous a paru utile, afin de simplifier le travail des chercheurs, particulièrement dans les applications de la Matière Médicale, dans l'étude des drogues encore inconnues ou des préparations indigènes, sous lesquelles on les emploie, de se guider par les renseignements déjà réunis dans des monographies parfois très succinctes. *Pour arriver rapidement à l'identification des*

sucres présentés dans les drogues, nous proposons une classification et une technique de recherche.

Notre classification est basée sur des réactions le plus souvent classiques, mais que nous avons contrôlées nous-mêmes, réunies dans le présent travail et pour ainsi dire codifiées. Nous avons le sentiment, ayant ainsi établi une sorte de tableau dichotomique pour l'analyse des sucres, d'avoir fait œuvre utile et pu permettre aux chercheurs de déterminer plus rapidement et avec plus de sécurité soit la famille, soit même la nature exacte des sucres recherchés.

Faisons, tout d'abord, remarquer que si les caractères analytiques individuels des principaux anions et cations sont dans la plupart des cas bien différents, et permettent un classement en somme assez aisé, il n'en est pas de même pour l'ensemble des familles des matières sucrées. Qu'il nous suffise de rappeler pour cela que des propriétés très subtiles, telles que le pouvoir rotatoire, différencient seules d'une manière certaine, les sucres de la famille du glucose. On comprendra aisément que, dans ces conditions, notre projet primitif a pu paraître, à première vue, bien ambitieux. Si nous avons été, par la force même des choses, obligés de limiter nos considérations analytiques plutôt à des familles qu'à des sucres individuellement caractéristiques, les problèmes restent cependant en partie résolus pour ce qui concerne la famille, et la voie reste ouverte à plusieurs chercheurs qui pourront venir après nous pousser ce travail plus avant, et traduire des réactions plus caractéristiques, non seulement de chaque famille, mais surtout de chacun des constituants de ces familles.

Nous avons réuni les méthodes d'identification les plus courantes et les plus classiques, ainsi que quelques autres que nous avons trouvées dans la littérature, et nous nous

sommes toujours assurés que dans les conditions fixées dans le présent travail les réactions étaient tout à fait sûres. En suivant systématiquement le tableau dichotomique que nous vous proposons ici, nous pensons qu'en un temps court de l'ordre de quelques heures, il est possible d'affirmer la présence simultanée de deux ou trois sucres appartenant à différentes familles dans la même liqueur extractive ; dans certains cas, les délais des recherches paraissent être étendus jusqu'au lendemain par la nécessité de l'obtention de formes cristallines bien connues.

Ce travail est divisé en cinq parties.

Dans la première, nous exposons une brève classification des sucres d'après leurs propriétés chimiques reconnues par les auteurs.

Dans la deuxième, nous exposons la méthode générale de détermination des sucres pris à l'état pur et nous les divisons selon leur famille : pentose, hexose, polysaccharides.

Dans la troisième, nous exposons la méthode générale des préparations des osazones.

Dans la quatrième, nous indiquons le tableau d'analyse de un ou deux sucres présents dans une solution.

Dans la cinquième, nous indiquons la méthode générale d'analyse d'un mélange de tous les sucres.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, qu'il nous soit permis de remercier ici le maître qui nous a acceuilli dans son laboratoire de Chimie Organique, a dirigé ce travail avec une haute compétence et n'a cessé de nous témoigner la plus grande bienveillance : M. le Professeur Y. Volmar, aujourd'hui Pharmacien-Capitaine Inspecteur Z dans l'admirable Armée Française.

Nous adressons à Monsieur le Professeur Lapp, Doyen délégué de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, l'expression de notre très vive et respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu accepter d'être président suppléant de notre thèse. Nous ne cesserons de conserver avec gratitude le souvenir des directives qu'il nous a données, de la bienveillance avec laquelle il nous a aidé à terminer ce travail. Nous tenons à l'assurer de notre entier dévouement et notre vive admiration.

Nos sentiments de profonde reconnaissance s'adressent à Monsieur le Professeur Castaigne et à Madame Lallemand, qui ont bien voulu faire partie de notre jury de thèse.

Nous remercions aussi très sincèrement tous nos Professeurs de la Faculté de Strasbourg pour l'enseignement précieux et les conseils éclairés qu'ils nous ont dispensés durant nos études.

Nous n'aurions garde d'oublier Monsieur Hirsch, assistant de chimie organique, qui nous a bien aidé au cours de notre travail par ses conseils avisés et nous tenons à lui exprimer ici notre reconnaissance.

Enfin, toute notre sympathie va à nos amis et camarades égyptiens et français pour l'amitié et les témoignages de fraternité qu'ils nous ont souvent offerts.

1re PARTIE

Classification des sucres

La saveur sucrée qui a d'abord été le test des premiers sucres se révèle rapidement comme une propriété énormément variable. Certains sucres la présentent à un très haut degré et d'autres, très voisins, ne la présentent pour ainsi dire pas du tout.

Il a fallu donc se baser sur des considérations d'un tout autre ordre, et pendant longtemps faire appel à la mémorable étude de Fischer pour dresser une classification se basant essentiellement sur le nombre des atomes de carbone présents dans la chaîne.

Il a fallu tenir compte aussi de ce fait que la chaîne peut être droite ou cyclique. On a tenu compte également des propriétés réductrices dues à la présence des fonctions aldéhydiques et cétoniques. On s'est basé aussi sur la propriété des sucres à grosses molécules, de pouvoir se dédoubler en donnant des sucres plus simples et déjà connus : ce sont les polysaccharides.

Enfin, le problème se trouva être considérablement élargi quand on eût rencontré des sucres formant le groupe chaque jour plus étendu des glucosides, où les sucres semblent être ici liés à un élément appartenant à une

autre famille chimique qui est la partie agluconique de la molécule.

Pour limiter tout de suite le champ de nos investigations, disons qu'il s'agit uniquement dans nos recherches *des sucres vrais.* Nous n'avons pu transmettre aucune sorte de classification concernant les glucosides, mais il n'est pas interdit d'espérer qu'une étude plus étendue ne permette un jour l'établissement d'un tableau dichotomique de recherches dans cette classe de sucres si importants dans la Matière Médicale.

On a été conduit à établir une nomenclature spéciale qui a subi au cours de ces dernières années, des transformations importantes.

1° Le nom de *glucide* a, tout d'abord, été créé. Un glucide est soit un sucre réducteur, soit un composé donnant par hydrolyse, un ou plusieurs sucres réducteurs. On voit ainsi que les composés ne possédant que des fonctions alcooliques, comme l'arabitol, le dulcitol, etc..., ne sont pas des glucides.

2° Les glucides se classent en deux groupes :

a) *Les oses* qui sont des glucides réducteurs *non hydrolysables.*

b) *Les osides* qui sont des glucides donnant à *l'hydrolyse complète* un ou plusieurs oses.

3° On range les oses d'après le nombre d'atomes de carbone de leurs molécules. L'arabinose $C^5 H^{10} O^5$ est un pentose ; le glucose et le fructose $C^6 H^{12} O^6$ sont des hexoses ; il y a encore les aldohexoses et les cétohexoses.

4° Le groupe des *osides* comprend deux sous-groupes :

a) *Les holosides* qui sont les osides donnant par hydrolyse uniquement des oses.

b) *Les hétérosides* qui sont les osides donnant par hydrolyse un ou plusieurs glucoses accompagnés d'autres substances non glucidiques.

2e PARTIE

Méthode générale de détermination des Sucres

CHAPITRE PREMIER

RÉACTIONS GÉNÉRALES

Nous allons rappeler ici les principales réactions auxquelles on fait appel pour reconnaître, tout d'abord, pour classer ensuite les sucres quand on les rencontre dans les extractions.

a) Lorsqu'on fait bouillir une solution de sucre avec une solution de potasse, le liquide se colore en jaune foncé (caramélisation).

b) La solution sucrée réduit parfois le réactif cuproalcalin.

c) Avec SO^4H^2 concentré, elle se colore rapidement en brun foncé.

d) Chauffée avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique concentré, elle donne une coloration rouge.

e) L'action de la phénylhydrazine est examinée de la façon suivante : quelques milligrammes de sucre sont additionnés de deux gouttes de phénylhydrazine et de quatre gouttes d'acide acétique cristallisable dans un tube à essai. On maintient le mélange à l'ébulition pendant deux minutes, puis on ajoute quelques gouttes d'eau jusqu'au trouble. On verse quelques gouttes de la solution sur une lame porte-objet et on examine les osazones au microscope.

Nous allons rappeler, maintenant, les réactions classiques qui permettent de distinguer les sucres aldéhydiques des sucres cétoniques. Nous exposons, tout d'abord, dans ce chapitre, les réactions qui permettent de distinguer les fonctions aldéhydiques et cétoniques présentées dans beaucoup de molécules de sucres et qui confèrent à ces molécules des caractères notablement différents.

Rappelons que la fonction aldéhydique —CHO est terminale de la chaîne ; il s'en suit des propriétés tout à fait particulières, comme la faculté de fixation d'une molécule d'eau pour donner un diol : $-C\begin{matrix}OH\\H\diagdown\diagup OH\end{matrix}$; ou bien d'une forte propriété réductrice. Le groupement carcatéristique — CHO et particulièrement l'hydrogène de cette fonction, confère à l'ensemble de la molécule des propriétés particulières dans toutes sortes de modifications appropriées à cette fonction sans que l'ensemble de la molécule ait à en souffrir ; exemple : l'oxydation d'un aldose conduit à un acide à même nombre d'atomes de carbone.

Il en est tout autrement pour les cétoses, la formation cetone = CO est à l'intérieur même de la chaîne. Elle ne jouit pas de la faculté d'adoption que possède la fonction aldéhydique. Elle ne peut pas se fixer dans l'élément étranger. L'oxydation de cette fonction entraîne la rupture de la chaîne au voisinage de la fonction cétonique, ce qui constitue vis à vis de la molécule une véritable dislocation.

Réactions pour distinguer les sucres aldéhydiques des sucres cétoniques :

1° Réaction de Seliwanoff.

Trois cc. d'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau chauffés avec quelques milligr. de sucre et 2 cc. de réactif résorcinique (1) ; une coloration rouge très nette se produit, ce qui indique le sucre cétonique.

2° Réaction de Berg.

Deux à trois cgr. du sucre en solution concentrée sont additionnés de 10 cc d'eau de brome saturée à la température ordinaire et fraîchement préparée avec du brome pur. Le tout est placé dans un tube à essai, puis chauffé au bain-marie pendant dix minutes. On porte ensuite à l'ébullition le contenu du tube pour chasser le brome restant. La liqueur, parfaitement incolore, est additionnée de 10 cc de réactif obtenu en ajoutant à 100 cc d'eau distillée, quatre gouttes de perchlorure de fer à 45° B. et deux gouttes d'acide chlorhydrique à 22° B. Il se forme une coloration jaune brun qui confirme le sucre aldéhydique.

3° Réaction de Neumann.

Dix gouttes d'une solution sucrée (pas trop concentrée) sont traitées dans un tube à essai avec un mélange de 5 cc d'acide acétique cristallisable et 5 cc d'une solution alcoolique d'orcine à 5 %. On porte à l'ébulltiion et on ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à coloration distincte. Le liquide se colore pour :

L'arabinose en Rouge violet,
Le xylose en Violet bleu,
Le glucose en Brun rouge.

1) *Réactif résorcinique :* Faire dissoudre 2 gr. de résorcine blanche bien pure dans 100 cc. d'eau et ajouter ½ cc. de $SO^4 H^2$.

4° Réaction de Rosenthaler.

On chauffe la solution sucrée avec la vaniline et l'acide chlorhydrique. La coloration rose indique des cétoses.

Nous avons essayé, tout d'abord, de caractériser les sucres par les réactions générales et de distinguer les sucres aldéhydiques des sucres cétoniques et les pentoses des hexoses.

Nous avons pris comme exemple l'arabinose et le fructose :

L'arabinose.

1° *a*) La solution d'arabinose réduit fortement la liqueur de Fehling à chaud ; c'est donc un sucre réducteur.

b) Chauffé avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique concentré, le liquide s'est nettement coloré en rouge.

2° Pour distinguer si c'est un pentose ou un hexose, nous avons traité la solution par une pincée d'orcine, une goutte de perchlorure de fer et 2 cc de HCl concentré, nous avons eu une coloration violette qui caractérise les pentoses.

3° *a*) La solution d'arabinose traitée par 2 cc du réactif résorcinique et 2 cc de HCl concentré. On n'a pas obtenu une coloration rouge.

b) La solution d'arabinose traitée par l'acétate d'aniline et chauffée, donne après refroidissement une coloration rouge intense.

c) La réaction de Berg est nettement positive.

Tout cela confirme que l'arabinose est une aldopentose.

Le fructose.

1° *a*) La solution de fructose réduit la liqueur de Fehling.

b) Chauffée avec la phloroglucine et HCl concentré, donne une coloration rouge.

2° Avec l'orcine et HCl concentré on a eu une coloration orangée qui caractérise les hexoses.

3° *a*) La réaction de Séliwanoff est nettement positive.

b) On n'a rien obtenu avec l'acétate d'aniline.

Le fructose est donc une cétohexose.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES PENTOSES

Les réactions que nous venons de décrire se rapportent aux sucres en C^5 et aux sucres en C^6. Pour séparer ces deux familles, nous allons, dans ce chapitre, indiquer les réactions caractéristiques des pentoses.

1° Réactions furfuroliques.

a) Dans une fiole de 200 cc on place 50 cc de la solution sucrée ; on ajoute 15 cc d'acide chlorhydrique concentré et une goutte d'huile (pour empêcher la formation de mousse) ; ensuite, on chauffe à l'ébullition, après avoir relié le col du ballon à un réfrigérant. Par distillation on obtient un liquide d'une odeur caractéristique de furfurol. Il donne par addition d'acétate d'aniline une coloration rouge vif.

b) Une autre réaction très nette est l'identification des aldopentoses au moyen de la formation d'acétate furfurique d'aniline :

On chauffe à l'ébullition dans un tube à essai un mélange d'acide acétique cristallisable additionné de son volume d'aniline. Si on ajoute quelques gouttes de la solution sucrée et d'acide chlorhydrique concentré, il se forme immédiatement une coloration rouge très vive. Ces recherches furfuroliques sont considérées comme les plus exactes pour l'identification des aldopentoses.

2° Réaction d'Allen et Tollens.

Réactif : 0 gr. 5 d'orcine,
25 gr. d'eau,
25 gr. d'acide chlorhydrique.

On chauffe doucement le sucre avec ce réactif, le liquide se colore. On opère soit avec du sucre en poudre, soit en solution à deux pour mille. On observe simultanément la couleur du précipité et celle de la solution qui le baigne.

Le sucre en poudre.

Arabinose : un précipité violet foncé soluble dans l'alcool à 95° et une solution d'une coloration violette.

Xylose : un précipité vert soluble dans l'alcool et une solution verte.

Rhamnose : solution jaune, puis rouge, puis un précipité rouge soluble dans l'alcool et une solution rouge.

Le sucre en solution de 2 0/00.

Une partie de solution de sucre et trois parties de réactif :

Arabinose : un précipité violet foncé soluble dans l'alcool et un liquide violacé.

Xylose : solution violette puis un précipité sombre soluble dans l'alcool et une solution verdâtre.

Rhamnose : coloration jaune, puis rouge, puis un précipité rouge foncé soluble dans l'alcool et une solution de coloration rouge sang.

3° Réaction de Pieraerts.

Réactifs : Orcine 1 gr.,
Alcool 95° 200 gr.,
HCl conc. 5 cc.

4° Réaction de Neumann (voir page 21).

5° Réaction de Wheeler et Tollens.

Réactifs : acide chlorhydrique conc. } parties
eau distillée..... } égales
phloroglucine Q.S. pour saturer.

Si on chauffe le sucre avec ce réactif, on obtient une coloration rouge, qui disparaît après quelques minutes.

La formation des colorations successives, soit avec l'orcine, soit avec la phloroglucine se produit assez vite en chauffant. Il importe, cependant, de remarquer que la matière colorante est très instable et particulièrement sensible à l'action de la chaleur.

Les pentoses possèdent une réaction commune qui permet de les reconnaître facilement et de les distinguer des hexoses : chauffés en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, les pentoses seuls (et leurs polyoses), donnent un composé volatil, le furfural, $C^5 H^4 O$ qui donne au contact de l'aniline et de l'acide chlorhydrique une matière colorante d'un rouge très intense.

Pour caractériser la présence des pentosanes, par exemple dans la paille, on introduit celle-ci dans un ballon contenant de l'acide sulfurique étendu et muni d'un réfrigérant, puis on distille. Le distillatum donne avec l'aniline et l'acide chlorhydrique une coloration rouge intense, caractéristique pour la présence du furfural.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DES HEXOSES

Voici maintenant les réactions qui caractérisent les hexoses ou sucre en C^6.

Les hexoses sont des composés incolores de saveur sucrée ; ils sont difficilement cristallisables ; ils sont facilement solubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

1° Le glucose est une aldose, ainsi que le démontre son produit d'oxydation, l'acide *d*-gluconique, $CH^2OH — (CHOH)^4 — CO^2H$; par oxydation plus énergique on obtient l'acide *d*-saccharique.

$$CO^2H — (CHOH)^4 — CO^2H$$

L'acide saccharique donne un sel acide de potassium caractéristique difficilement soluble, qui peut servir à caractériser la présence des *d*-glucoses. A cet effet, on oxyde le corps, dans lequel on recherche le glucose par l'acide azotique ; en présence de ces hexoses, il se forme l'acide saccharique ; additionné d'une solution concentrée d'acétate de potassium, il peut-être précipité sous forme du sel acide mentionné plus haut.

Le glucose donne, par réduction un alcool hexavalent, le *d*-sorbitol. Son osazone, la *d*-glucosazone, est difficilement soluble dans l'eau et cristallisée en aiguilles jaunes qui fondent à 204-205°.

Une autre réaction caractéristique pour la présence du glucose est la suivante :

On traite le corps dans lequel on recherche le glucose par de l'alcool à 95° et de la benzidine, on chauffe au bain-marie avec réfrigérent, on concentre : le glucose se précipite.

2° Le fructose est une des rares cétoses ; il possède la formule :

$$CH^2\,(CHOH)^3\,COH\,CH^2OH$$
$$\text{|}_____O_____\text{|}$$

L'osazone qui dérive du *d*-fructose est identique à celle qui dérive du *d*-glucose.

Le fructose avec l'acide chlorhydrique fumant et une petite quantité de vaniline donne par chauffage au bain-marie bouillant une coloration rose.

La réaction de Séliwanoff est nettement positive.

La solution glycocolique de cuivre de Pieraerts est réduite avant 24 heures.

Pour préparer *la solution glycocolique de cuivre de Pieraerts*, on fait une solution de 12 gr. de glycocolle dans l'eau chaude ; on ajoute 6 gr. d'oxyde de cuivre pur. On chauffe au bain-marie jusqu'à solution complète. La liqueur obtenue, maintenue à une température d'environ 60° est additionnée de 60 gr. de carbonate de potassium et on étend avec de l'eau distillée exactement à 1000 cc. Par filtration on obtient un liquide bleu foncé qui sert de réactif caractéristique pour le levulose.

3° Le d-mannose est une masse dure, facilement fermentescible. L'hydrazone du *d*-mannose (P.F. : 195°200°), est caractérisée par son peu de solubilité dans l'eau.

4° Le d-galactose est une aldose fermentescible. Par oxydation énergique on obtient l'acide mucique bibasique,

$$COOH — (CHOH)^4 — COOH$$

celui-ci est inactif et non dédoublable. L'acide mucique est difficilement soluble dans l'eau et peut servir comme réactif du *d*-galactose à cet effet, on oxyde par l'acide azotique l'hexose que l'on veut analyser.

Une réaction générale des hexoses consiste à les traiter par l'acide chlorhydrique avec lequel ils donnent de l'acide lévulique on obtient en même temps des masses amorphes brunes (humus). L'acide lévulique est caractérisé par son sel d'argent, qui est difficilement soluble dans l'eau et se dépose en cristaux caractéristiques, hexagonaux.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DES POLYSACCHARIDES

Les Polysaccharides sont, comme nous l'avons dit précédemment, formés par des sucres en C^{12}, C^{18}, C^{24}, etc... On peut les considérer comme dûs à l'association de sucres dissemblables en général, l'association de deux molécules de sucre en C^6 se fait avec mise en jeu de molécules d'eau, c'est pourquoi la décomposition des polysaccharides s'accompagne de la fixation d'une ou plusieurs molécules d'eau ; elle rentre par conséquent dans la classe des réactions d'hydrolyse.

D'autre part, l'association des monosaccharides s'accompagne de phénomènes complexes qui se produisent à l'intérieur même de chaque chaîne. Le dédoublement par hydrolyse n'est donc que l'aspect le plus simple et le plus grossier des phénomènes. Dans la réalité, il s'accompagne de transpositions, d'inversions, de modifications des chaînes latérales, de dédoublement de fonctions aldéhydiques ou cétoniques. Cependant ces aspects des phénomènes n'intéressent pas, pour le moment, le chimiste analyste. Il se contente de rechercher et d'identifier les polysaccharides par l'étude des produits de son dédoublement, sans se soucier du mécanisme même de ces réactions physico-chimiques.

Les nombreux dioses que l'on connaît sont presque toujours constitués par des hexoses ; ils répondent par conséquent à la formule :

$$C^{12}\,H^{22}\,O^{11} = 2\,C^6\,H^{12}\,O^6 - H^2\,O$$

On en connaît qui, par hydrolyse, donnent deux monoses différents et d'autres qui n'en donnent qu'un seul.

Les bioses dédoublables en un pentose et un hexose n'ont été rencontrés que rarement.

L'hydrolyse peut-être obtenu par ébullition avec des acides étendus ou encore par l'action des enzymes.

De ces bioses nous voulons citer :

1° Le maltose qui, à l'état cristallisé, répond à la formule :

$$C^{12} H^{22} O^{11} + H^2 O$$

Il présente encore tout à fait les réactions des monoses, il réduit une solution alcaline de cuivre, donne une osazone :

$$C^{12} H^{22} O^{11} - 2 H^2 O - 2H + 2C^6 H^5 HNH^2$$

$$= C^{24} H^{32} O^9 N^4 \text{ maltosazone.}$$

Par hydrolyse, il se dédouble en deux molécules de glucose.

2° Le lactose donne les réactions des monoses. Par hydrolyse il se scinde en galactose et glucose.

3° La saccharose, corps cristallisé, facilement soluble dans l'eau. Par hydrolyse on obtient du glucose et du fructose. Les réactions des oses ne se trouvent pas dans le sucre de canne. Il ne réduit pas une solution alcaline de cuivre ; ne brunit pas sous l'action de la potasse et ne donne pas d'osazone.

3e PARTIE

Formation des Osazones

Par leur fonction aldéhyde ou cétone, les aldoses ou les cétoses réagissent, à froid, sur une molécule de phénylhydrazine en donnant une réaction tout à fait analogue à celle de l'hydroxylamine.

La phénylhydrazine a la constitution suivante :

$$C^6 H^5 NH - NH^2$$

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ R \end{matrix} \boxed{CO + H^2} N\ NH\ C^6 H^5 =$$

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ R \end{matrix} C = N\ NHC^6 H^5 + H^2 O$$

Ces composés, appelés hydrazones, sont des substances, tantôt parfaitement cristallisées, tantôt liquides. Chauffées avec HCl elles fixent de l'eau et se scindent en leurs composants.

Une seconde molécule de phénylhydrazine agit en même temps sur le groupe — CHOH voisin ; celui-ci perd deux atomes d'hydrogène, qui scindent une molécule de phénylhydrazine en ammoniaque et aniline

$$\begin{matrix} C^6 H^5 NH.\ NH^2 = C^6 H^5 NH^2 + NH^3 \\ + H\ \ H \qquad\qquad \text{aniline} \end{matrix}$$

Par suite de cette élimination de deux atomes d'hydrogène, le groupe CHOH est transformé en carbonyle — CO — qui réagit ensuite avec une troisième molécule de phénylhydrazine, avec formation d'hydrazine :

Le groupe

CHOH	C = N — $NC^6 H^5$
| donne ainsi naissance au groupe	|
CO	C = N — $NC^6 H^5$
|	|

qui est le groupe caractéristique de l'osazone. Les *osazones* ont une grande importance étant donné qu'elles permettent de reconnaître les *oses* : celles-ci sont, en effet, très facilement solubles dans l'eau et cristallisent très difficilement en présence d'autres substances, par exemple en présence de sels ; aussi ne peuvent-elles être toujours extraites de leurs solutions ; mais grâce à la transformation en *osazone* qui, elle, est difficilement soluble dans l'eau, on arrive à séparer les *oses* de la solution aqueuse. En les recueillant et déterminant leur point de fusion on peut alors établir à quelle osazone et partant à quelle *ose* on a à faire.

Nous avons essayé d'obtenir les osazones de certains sucres, nous avons fait pour cela le réactif suivant (Denigès):

acétate de soude.....	2 gr.
acide acétique.....	4 cc.
phénylhydrazine.....	1 cc.
bisulfite de soude.....	1 cc.

On met dans un tube à essai ce réactif et la solution sucrée à volumes égaux. On agite bien et on porte le tube au bain-marie bouillant.

Après un certain temps, selon la concentration, il y a apparition de corpuscules jaunâtres cristallins en suspension. Ces corpuscules augmentent proportionnellement avec le temps et aussi par refroidissement.

L'osazone donnée par le glucose (sucre à fonction aldéhydique) et le fructose (sucre à fonction cétonique) est la même. Cette osazone examinée au microscope à froid, se présente sous l'aspect d'aiguilles de coloration jaune réunies en pinceaux. Leur point de fusion mesuré par la méthode du bloc de Maquenne, est à 230°-232°.

Il y a des sucres dont les osazones ne précipitent qu'à froid, aussi il est préférable de laisser le tube à essai au bain-marie bouillant pendant un quart d'heure au moins avant d'opérer le refroidissement.

Denigès a proposé le tableau suivant qui permet de faire aisément la diagnose microscopique des osazones des sucres, toutes de couleur jaune :

Osazones en forme d'aiguilles	en pinceaux ou branches de genêts se formant au bain d'eau bouillante	glucosazone identique à la fructosazone
Osazones à formes lamellaires	Grandes feuilles lanceolées groupées le plus souvent, autour d'un centre, se formant dès qu'on sort du bain bouillant.	Galactosazones
	Grandes lamelles presque rectangulaires, groupées le plus souvent autour d'un centre se formant après complet refroidissement. . .	Maltosazones
Osazones à formes globuleuses	Rognons radiés, chataignes sphéroïdes radiés, entourés d'un chevelu flexueux. . . .	Lactosazones
	Aspect de cellules jaunes isolées et arrondies ou réunies et polygonales avec un noyau sphéroïde à chevelu flexueux.	Raffinosazones

Pour caractériser de petites quantités de maltose en présence de glucose, la plupart du temps on opère comme l'a indiqué Grimbert. Le mélange des osazones obtenu par action de la phénylhydrazine acétique au bain-marie bouillant pendant une heure et complet refroidissement est filtré, on lave au benzène jusqu'à la décoloration et on dessèche. On obtient ainsi le produit pur qu'on dissout dans une petite quantité d'eau et on chauffe pendant cinq minutes, on filtre rapidement, le liquide filtré laisse par refroidissement des cristaux de maltosazone.

Nous avons fait des essais sur des solutions de glucose et d'arabinose à différentes concentrations. D'abord nos essais furent exécutés sur des solutions à concentration de 1/1000, nous avons obtenu avec facilité et netteté des cristaux des osazones avec précision. En diminuant progressivement la concentration à 1/1200, nous avons obtenu des cristaux. Enfin, à la concentration de 1/1400, les cristaux d'osazone étaient toujours aperçus ; c'est à ce dernier résultat que nous sommes arrivés dans nos recherches personnelles. Mais Denigès, faisant les mêmes expériences est arrivé à une dilution inférieure à 1/1500 ; l'osazone de glucose et d'arabinose n'apparaît qu'après refroidissement.

4e PARTIE

Tableau d'Analyses

INTRODUCTION

Les réactions que nous avons exposées vont désormais servir de base à la classification que nous proposons. Elles vont être introduites successivement dans la technique générale des recherches pour permettre à l'expérimentateur d'arriver rapidement au but qu'il se propose : reconnaître avec certitude la présence de tel ou tel sucre.

Nous aurons ainsi rempli la première partie du programme, la deuxième partie devant être le dosage, c'est-à-dire la mesure de la quantité de ces sucres contenus dans la drogue. Mais cette deuxième partie ne sera pas abordée dans la présente étude. Nous nous en tenons seulement à l'étude qualitative.

Nous divisons la présente partie en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous indiquons la méthode la plus convenable, la plus rapide qui permette de distinguer les pentoses. Dans le deuxième chapitre ce sont les hexoses et le troisième chapitre se rapporte aux polysaccharides.

CHAPITRE Ier

RECHERCHE DES PENTOSES

Pour déterminer les recherches des pentoses, nous avons essayé d'obtenir quelques hydrazones caractéristiques.

Nous avons choisi parmi les hydrazines substitués, la benzylphényl-hydrazine et la diphényl-hydrazine.

Pour commencer, nous avons fait les réactions sur chaque sucre séparément.

L'arabinose benzylphényl-hydrazone.

Sol. d'arabinose à 8 %.	12 cc.
Benzylphényl-hydrazine.	3 gr.
Alcool à 95°	12 cc.

Après deux jours, on obtient des cristaux jaunes qui sont l'arabinose-benzylphényl-hydrazone.

Nous avons aussi suivi une meilleure technique, plus rapide, pour l'obtention de l'arabinose-benzylphényl-hydrazone qui consiste à faire dissoudre 3 gr. d'arabinose dans 10 cc. d'eau distillée, puis on ajoute 3 gr. de benzylphényl-hydrazine, on additionne 4 cc. d'alcool à 75°. On laisse reposer la nuit et le lendemain, on a de nombreux cristaux blancs jaunâtre mêlés avec une masse brune qu'on peut séparer mécaniquement. Les cristaux sont lavés sur un filtre avec de l'alcool à 75° ; on fait dissoudre ensuite dans l'alcool à chaud et fait recristalliser, on obtient

de beaux cristaux blanc-jaune qui apparaissent au microscope sous forme d'aiguilles réunies de façon à former des amas globuleux.

Ces cristaux sont difficilement solubles dans l'alcool et l'eau à froid, solubles dans l'alcool à chaud. Le point de fusion est 170°.

L'arabinose diphényl-hydrazone.

Nous l'avons obtenu en traitant 10 cc. d'une solution d'arabinose à 2 % par une autre solution de trois gouttes de diphényl-hydrazine et 5 cc. d'alcool absolu ; on chauffe au bain-marie bouillant durant 15 minutes.

Il se forme après quatre jours une masse cristalline blanche. On lave les cristaux ; les cristaux sont difficilement solubles dans l'eau chaude et l'alcool ; facilement solubles dans l'acide acétique glacial. Le point de fusion était 188°.

Nous avons trouvé que l'obtention de l'arabinose benzylphényl-hydrazone est plus commode et pour cela, nous avons décidé d'employer dans notre tableau seulement le benzylphényl-hydrazine.

Le xylose benzylphényl-hydrazone.

Il cristallise quand on dissout 3 gr. de xylose dans 10 cc. d'eau distillée et on ajoute 4 gr. de benzylphényl-hydrazine dissous dans 5 cc. d'alcool absolu. On chauffe doucement au bain-marie et on additionne d'eau jusqu'à ce que l'on obtienne un trouble. Après quelques heures, il se forme une masse d'aiguilles blanches, difficilement solubles dans l'eau, facilement dans l'éther. Le point de fusion était de 99°.

Nous avons essayé de caractériser le xylose par une solution éthérée de H Br et voici le mode opératoire.

Des réactions particulières caractéristiques du xylose ont été découvertes par Henry J., Horstman Fenton,

M. A., et miss Mildred Gostling. Nous avons réalisé les expériences selon la technique de l'auteur.

Le xylose en poudre est couvert avec l'éther anhydre et le bromure d'hydrogène sec est passé dans le mélange jusqu'à saturation. On a employé pour cela l'appareil suivant : une fiole conique à laquelle on ajuste un bouchon percé de deux trous : dans le premier se trouve une ampoule à décantation ; du deuxième sort un tube coudé en communication avec un flacon barboteur, ce dernier est en communication avec un gros tube à essai contenant le sucre couvert d'éther anhydre. Le gros tube est enfin relié à un verre à pied contenant du nitrate d'argent.

Dans la fiole conique on met de la naphtaline (de préférence concassée). Dans l'ampoule on met du brome. Dans le flacon barboteur il y a une solution concentrée d'iodure de potassium pour empêcher le brome qui peut être entraîné avec le bromure d'hydrogène. La réaction marche à froid ; il suffit de laisser couler du brome peu à peu. On doit entourer le vase où il y a le sucre par de l'eau froide.

Au commencement, on a seulement une coloration jaune, mais après quelques heures à la température ordinaire, une belle coloration pourpre se produit qui persiste quelques jours.

La réaction proposée par l'auteur réussit après 24 heures pour le sucre de lait, maltose, dextrose, galactose et les sucres obtenus par condensation, des aldéhydes glycolliques, mais la couleur obtenue par le xylose est plus intense et elle se forme plus rapidement.

Le rhamnose se comporterait comme l'arabinose en donnant après 24 heures une coloration orangée ou rouge.

D'après cette réaction M. les Auteurs ont pu classifier l'hydrate de carbone de la façon suivante :

1° Avec les kétohexoses la coloration apparaît après quelques minutes et devient intense après une heure.

2° *Hexaldoses* (dextrose, galactose, maltose) donneraient

une coloration jaune, brune ou rouge et après longtemps une coloration pourpre moins intense.

3° Les hydrates de carbone, à moins de six atomes, ne donneraient pas de coloration pourpre.

Cette réaction serait à recommander pour l'identification du xylose.

Cependant, malgré tous nos efforts et en nous plaçant dans les conditions expérimentales préconisées elles-mêmes par l'auteur, en opérant sur des produits purs et en respectant toutes les règles du temps, de la température, etc..., nous n'avons pas pu réaliser les expériences que les auteurs avaient annoncé, et nous regrettons vivement de ne pouvoir traduire ici cette méthode de discernement qui, en rappelant les expériences de l'auteur, aurait permis une assez rapide classification des sucres.

Nous avons alors essayé les réactions plus simples proposées par Denigès.

On prend un centimètre cube d'une solution de naphtol β à 2 % dans l'alcool à 95°. On mélange avec 0,1 cc. de solution aqueuse de xylose à 1 % ; on ajoute 0,5 cc. d'eau distillée, puis 2 cc. de SO^4H^2 concentré et on agite. On observe un précipité de coloration rouge grenadine (plutôt vineux), avec fluorescence verte ; le précipité se dissout dans l'acide acétique avec une coloration vineuse.

Nous avons essayé la même réaction pour le rhamnose seul, on a obtenu une coloration grenadine tournant au jaune orangé. Le précipité se dissout dans l'acide acétique donnant une coloration jaunâtre avec florescence verte.

Dans un mélange de xylose et de rhamnose, c'est la coloration vineuse du xylose qui domine.

Pour le rhamnose, nous avons fait une autre réaction qui consiste à faire dissoudre quelques milligr. de rhamnose dans 5 cc. d'eau distillée, on ajoute 5 cc. d'acétone pur et 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré ; on chauffe au bain-marie bouillant. On observe qu'après trois minutes on a une coloration rouge groseille et après sept minutes

rouge groseille foncé persistant ; si on ajoute de l'eau, on a une coloration grenadine.

Il est à remarquer que l'acétone employé soit pur, car quand nous avons employé l'acétone ordinaire du laboratoire, nous avons obtenu la coloration rouge groseille sans avoir mis de sucre.

La même réaction faite avec le xylose donne dans 2' une coloration rouge groseille, mais dans sept minutes une coloration noirâtre.

Nous avons fait la même réaction sur un mélange de rhamnose et de xylose ; on a remarqué qu'après trois minutes de chauffage au bain-marie, on a une coloration rouge groseille et au bout de sept minutes groseille bien foncé, c'est-à-dire que la coloration du rhamnose domine ; si on ajoute de l'eau distillée on a une coloration orange.

Séparation de différents sucres du premier groupe.

Nous avons fait un mélange d'arabinose, de xylose et de rhamnose (20 gr. de chaque), nous avons fait dissoudre dans 20 cc. d'eau distillée et nous avons commencé la séparation de la façon suivante :

Tout d'abord, sur 2 cc. de solution on a ajouté 2 cc. de HCl et une pincée d'orcine, on a obtenu la coloration violette caractéristique des pentoses.

A la solution aqueuse du mélange, on ajoute 6 cc. d'alcool à 75°, puis 0,4 gr. de benzylphényl-hydrazine, on laisse reposer la nuit. L'arabinose benzylphényl-hydrazine cristallise ; on filtre, l'hydrazone du xylose est décomposé par le formol après évaporation de l'alcool. Pour cela, on chauffe le filtrat au bain-marie bouillant, et on fait dissoudre à chaud ; on ajoute enfin 2 cc. à 3cc. de formol à 40 % ; la solution se trouble et la formaldehyde hydrazone se sépare en une huile de forte densité. La réaction dure au plus une heure. On refroidit dans une ampoule à décantation, on sépare la masse huileuse par de nombreux épuisements d'éther. On chasse le reste

du formol en chauffant au bain-marie à sec. On reprend par l'eau distillée et on chauffe encore au bain-marie quelques minutes. Dans cette solution on cherche le rhamnose et le xylose.

1° Dans un tube à essai, on ajoute sur 5 cc. de la solution 1 cc. d'une solution de naphtol β à 2 % dans l'alcool à 95°, puis 2 cc. d'acide sulfurique concentré ; on aperçoit une coloration vineuse à fluorescence verte qui prouve la présence du xylose et la possibilité de rhamnose.

2° Dans un tube à essai on ajoute à 2 cc. de la solution, 2 cc. de HCl concentré, on chauffe au bain-marie dix minutes, on obtient une coloration rouge groseille qui caractérise la présence du rhamnose.

Nous avons changé la concentration relative de ces trois sucres et nous avons toujours obtenu le même résultat.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES HEXOSES

Toutes les réactions que nous avons décrites sont utilisables pour les recherches et l'identification des hexoses, mais nous allons voir que les produits des réactions diffèrent par la couleur, la forme des précipités, etc...

Lorsqu'on a à faire à un mélange de plusieurs sucres des hexoses, l'identification de chacun d'eux est assez difficile, car leurs propriétés chimiques se rapprochent beaucoup.

En utilisant, soit la formation d'hydrazone, soit celle de l'osazone, on est arrivé à déterminer les différentes espèces des hexoses.

Le mannose : on fait une solution à 3 % de mannose ; à 10 cc. de cette solution on ajoute 0 gr. 4 de phénylhydrazine liquide et X gouttes environ d'acide acétique cristallisable ; on ajoute 3 cc. d'alcool absolu pour obtenir une liqueur limpide. Après une heure de repos à la température du laboratoire, on aperçoit un précipité cristallin jaune presque insoluble dans les dissolvants employés.

Nous avons fait la même réaction en milieu aqueux acétique, c'est-à-dire, sans ajouter de l'alcool comme nous l'avons indiqué plus haut, nous avons ainsi obtenu des cristaux jaunes au bout d'une demi-heure seulement. Au cours de nos expériences, nous avons constaté que le

xylose donne aussi des cristaux jaunes avec la phényl-hydrazine en milieu aqueux acétique, mais ces cristaux *se dissolvent* dans l'alcool. Alors nous avons jugé bon de faire la réaction en milieu alcoolique.

Afin d'obtenir une précipitation complète de la xylose-phényl-hydrazone, on laisse reposer pendant 24 heures à la température ordinaire, puis on filtre et le précipité recueilli est lavé (sur le filtre) avec de l'alcool. Le produit obtenu apparaît au microscope sous forme de sphéro-cristaux caractéristiques de la mannose-hydrazone doux. Le point de fusion est 195°.

Le galactose occupe une place à part : par oxydation avec l'acide azotique, il donne, en effet, de l'acide mucique facile à caractériser par son aspect cristallin et sa presque insolubilité dans l'eau, pour cela on opère de la façon suivante :

On chauffe au bain-marie bouillant dans une capsule 10 cc. d'une solution de galactose à 3 % avec 60 cc. d'acide nitrique, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide soit évaporée. On abandonne la capsule au repos pendant la nuit. Le lendemain il s'est formé un nombre assez grand de cristaux blancs apparaissant au microscope sous forme de petits prismes courts. Le produit est séparé par filtration puis lavé à l'eau distillée. Les cristaux fondent à 210°, ils sont solubles dans l'ammoniaque.

En employant la méthylphényl-hydrazine, on arrive mieux à isoler le galactose. On fait dissoudre 3 gr. de galactose dans 10 cc. d'eau distillée et on ajoute 3 gr. de méthylphényl-hydrazine-asymétrique (parce que quand nous avons utilisé le métylphényl-hydrazine symétrique, la réaction n'a pas marché), et 10 gouttes environ d'acide acétique cristallisable ; on ajoute ensuite assez d'alcool absolu pour obtenir un liquide de couleur un peu rougeâtre. Dans un quart d'heure on aperçoit des cristaux jaunes qui se forment. On laisse reposer pendant la nuit et le lendemain on filtre et les cristaux sont lavés avec l'alcool. Le produit obtenu apparaît au microscope sous

forme de cristaux en aiguilles blanc-jaunâtres réunies en gros amas arrondis. Ces aiguilles fondent en 191° et se dissolvent facilement dans l'alcool méthylique.

Séparation du mannose et du galactose.

Nous avons fait un mélange de 0 gr. 2 de mannose et 0 gr. 2 de galactose ; nous avons fait dissoudre dans 10 cc. d'eau. On traite par 0 gr. 4 de phényl-hydrazine et X gouttes d'acide acétique cristallisable et un peu d'alcool absolu ; on laisse reposer la nuit et puis on sépare par filtration les cristaux de mannose phényl-hydrazone. Le filtrat est traité par 0 gr. 3 de méthyl-phényl-hydrazine asymétrique et de l'alcool absolu jusqu'à obtention d'un liquide limpide ; on laisse reposer une nuit et le lendemain on sépare les cristaux de galactose-méthyl-phényl-hydrazone-méthylique.

Le fructose.

1° La réaction de Seliwanoff est nettement positive.

2° La solution à essayer, additionnée de son volume d'acide chlorhydrique fumant et d'une petite quantité de vanilline, donne par chauffage au bain-marie bouillant une coloration rose.

3° La réaction spécifique du fructose est la réduction de la solution glucolique de cuivre de Pieraerts en un temps inférieur à 24 heures, nous avons voulu nous assurer que cette dernière réaction ne marche pas avec le glucose au-dessous d'une certaine concentration. Pour déterminer la concentration limite du glucose, pour laquelle la réaction de Pieraerts marche et vient troubler alors nos combinaisons, nous avons préparé cinq tubes pour le fructose et trois autres pour le glucose avec les concentrations suivantes :

Dans le tube	n° 1	2 cc. de la solution sucrée à	5 %
—	n° 2	2 cc. —	1 %
—	n° 3	2 cc. —	0,5 %
—	n° 4	2 cc. —	0,25 %
—	n° 5	2 cc. —	0,10 %

On a ajouté dans les dix tubes 2 cc. de la solution glycocolique de cuivre de Peiraerts et voici ce que nous avons observé :

Pour le lévulose : après deux heures, la solution dans le tube n° 1 a commencé à être réduite ; dans le tube n° 2 après douze heures et dans le tube n° 3 après un jour. Les tubes n° 4 et n° 5 n'ont rien donné même après huit jours de contact. Nous avons donc ici avec la concentration de 0,5 % la limite inférieure de sensibilité de la réaction pour le fructose.

Il en est encore autrement pour le glucose pour lequel la solution dans le tube n° 1 n'a commencé à être réduite qu'après un jour et les autres n'ont pas été réduits, même au bout de huit jours. Ce qui prouve qu'on peut considérer cette réaction comme caractéristique du fructose si la concentration de la solution en ce sucre est supérieure à 0,5 % et que la concentration éventuelle du glucose est inférieure à 5 %. On se rend compte, dans ces conditions, que la présence simultanée de deux sucres pourrait nous conduire à des conclusions erronées si nous ne tenons pas compte des limites inférieures de sensibilité des réactions.

Le glucose.

1° Par oxydation du liquide sucré à l'aide du brome on obtient une coloration jaune en ajoutant une goutte de la solution de perchlorure de fer dilué.

2° Dans une capsule on fait dissoudre 0 gr. 3 de glucose dans 10 cc. d'eau distillée ; on chauffe au bain-marie avec 5 cc. d'acide nitrique de densité 1,2 jusqu'à ce qu'il

se produise des vapeurs rutilantes. On éloigne du feu un moment et lorsque la réaction est calmée, on évapore à consistance sirupeuse pour chasser l'excès d'acide azotique.

On reprend par 5 cc. d'eau, on sature par du carbonate de potassium sec et pulvérisé à chaud. On ajoute 2 cc. d'acide acétique cristallisable. Par agitation et refroidissement, il se forme un dépôt cristallin qui, examiné au microscope, apparaît sous forme d'aiguilles transparentes groupées en rosace par formation de saccharate de potassium peu solubles qui caractérise l'acide saccharique.

3° 0 gr. 4 de glucose sont traités dans une fiole de 150 cc. par 0 gr. 2 de benzidine dissoute dans 20 cc. d'alcool à 95° ; la fiole est reliée à un réfrigérant ascendant ; on chauffe au bain-marie durant trois heures, puis on évapore la moitié de l'alcool. On bouche la fiole et on laisse reposer une nuit. On obtient des cristaux. On lave à l'alcool à 95°, on a des aiguilles cristallines parfois agglomérées. Le point de fusion de ces cristaux est 127°. Ils sont peu solubles dans l'eau froide et l'alcool absolu ; facilement solubles dans la pyridine, dans l'alcool chaud ; insolubles dans l'éther.

Recherche des différents sucres du deuxième groupe dans la même prise d'essai.

Nous avons fait une solution du mélange de mannose, galactose, fructose et glucose. Nous avons opéré, comme nous l'avons indiqué pour la séparation du mannose et du galactose ; puis, les eaux mères sont traitées par un excès de formol et un peu d'alcool à 95°, afin de régénérer les sucres à l'état pur. Le tout est mis dans une fiole reliée à un réfrigérant à reflux chauffé au bain-marie pendant une heure. Le liquide, après refroidissement,

est épuisé avec de l'éther dans une ampoule à décantation. Puis la solution est chauffée de nouveau au bain-marie pour chasser l'excès de formol.

Enfin, on décolore la solution à l'aide de noir animal. Dans le liquide finalement obtenu, nous faisons séparément les réactions du lévulose et du glucose que nous avons déjà indiquées plus haut.

CHAPITRE III

RECHERCHE DES POLYSACCHARIDES

Si les recherches préliminaires concernant les pentoses et les hexoses n'ont pas donné de résultat et si cependant la liqueur aqueuse d'épuisement d'une drogue, par exemple, donne des résidus sucrés ou des extraits capables de se caramelliser par une chauffe ménagée, on peut être mis sur la voie de la recherche des polysaccharides.

Il faut remarquer que cette éventualité se renouvelle rarement dans l'étude des drogues où, en général, la présence d'un polysaccharide implique toujours celle, même à l'état de traces, d'un monosaccharide. Par exemple : la betterave contient presque exclusivement du sucre de saccharose (polysaccharide) dans de fortes proportions (15 à 20 %), mais contient à côté une très petite quantité de sucre réducteur et notamment du glucose (0,5 %).

Il pourrait donc arriver que l'on ait quelques peines à mettre en évidence un monosaccharide alors que les extraits aqueux sont manifestement fortement sucrés.

Nous n'avons pas pu trouver dans la littérature des méthodes générales caractéristiques des polysaccharides. Soit que les auteurs ne se soient pas grandement préoccupés de ces questions, soit que la technique particulière de la chimie analytique actuelle ait plutôt conduit les chercheurs à mettre en évidence la composition des

polysaccharides plutôt que de découvrir des réactions propres à chacun d'eux.

Nous ne pourrons donc que mettre en jeu la méthode classique qui consiste à détruire par voie d'hydrolyse les molécules des polysaccharides et à rechercher dans la liqueur la présence des monosaccharides constituants.

Nous avons pris comme exemple le saccharose et le lactose.

0 gr. 5 de sucre sont dissous dans 20 cc. d'eau, on ajoute 15 cc. de KOH à 20 % et on complète à 50 cc. ; ensuite on ajoute 15 cc. d'eau oxygénée à 3 %, la liqueur doit être claire, sinon on ajoute un excès d'eau oxygénée. On chauffe au bain-marie bouillant pendant dix minutes, puis on ajoute un peu de terre d'infusoires. On chauffe encore dix minutes, puis on filtre. Sur le filtre, on ajoute de l'acide chlorydrique dilué jusqu'à réaction acide. On porte à l'ébullition et on laisse refroidir. Dans cette liqueur limpide, on peut rechercher les différents hexoses venant par l'hydrolyse de polysaccharides, c'est-à-dire, qu'on doit commencer de faire la séparation du deuxième groupe comme nous l'avons indiqué.

Pour le saccharose, on n'a rien obtenu avec la phényl-hydrazine ni avec la méthyl-phényl-hydrazine ; mais la liqueur a réduit la solution glycocolique de cuivre de Pieraerts et on a pu caractériser le saccharate de potassium, c'est ce qui prouve que le saccharose se dédouble en fructose et glucose.

Pour le lactose, nous avons obtenu des cristaux avec la méthyl-phényl-hydrazine et nous avons pu caractériser le saccharate de potassium ; c'est ce qui prouve que le lactose se dédouble en galactose et glucose.

Le lactose dont le point de fusion est 203°5 et le maltose réduisent à chaud l'azotate d'argent ammoniacal sodique et la liqueur de Fehling. Ils présentent aussi la réaction de Rubner qui consiste à mettre dans un tube 2 ou 3 cc. environ d'acétate neutre de plomb en poudre et la moitié de son volume d'une solution assez concentrée de lactose ou de maltose. On porte à l'ébullition, après dissolution

de l'acétate, puis on ajoute 2 gouttes de lessive de soude et goutte à goutte, un excès d'ammoniaque. On observe une coloration jaune, puis rouge.

Le saccharose qui fond à 160°, ne présente pas cette réaction et n'exerce pas d'action sur la liqueur de Fehling, à moins qu'il n'ait été au préalable porté quelques minutes à l'ébullition, avec 1 p. 100 de HCl ; mais il réduit l'azotate d'argent ammoniacal sodique.

Papasogli a donné une réaction permettant de distinguer le saccharose des autres sucres. A la solution aqueuse de saccharose, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'azotate de cobalt à 5 p. 100, puis un léger excès de lessive des savonniers : le liquide prend une teinte améthyste foncée assez persistante. Dans les mêmes conditions, le glucose donne une coloration bleue disparaissant presque aussitôt pour faire place à une teinte vert sale. Le lactose fournit une coloration bleue fugace.

Lorsqu'un liquide contient à la fois du glucose et du saccharose, la réaction du dernier demeure bien nette, même s'il s'agit de neuf parties du premier pour une du second.

5e PARTIE

Marche générale d'une analyse

Nous prenons comme exemple une liqueur qui peut contenir un mélange en proportion assez grande de chacun des sucres que nous avons étudiés précédemment et nous nous proposons alors de réunir dans un tableau synoptique les réactions fondamentales qui vont permettre de les différencier. Sans doute pourrait-on se contenter de l'exposé des faits dans la partie précédente. Cependant, étant donné la description que nous avons été conduits à faire sur la validité des réactions selon la concentration des sucres en expérience, nous pensons, en principe, que notre tableau d'analyse ne nous conduit à des résultats certains que si ces sucres sont au moins dans des proportions de 1%. Pour des concentrations inférieures, certaines réactions ne sont pas caractéristiques. Cette observation, s'il était nécessaire de la faire et d'y insister, ne nous paraît enlever aucune valeur à notre table d'analyse car, en général, l'étude des extraits de drogues, ne peut se faire sans la mise en jeu d'une quantité notable de solvants (eau ou alcool dilué), quantité exigeant presque toujours des concentrations pour permettre les études ultérieures.

Si les réactions indiquées dans notre tableau n'ont pas marché, rien n'empêche de les reprendre avec une solution

concentrée au dixième ; il serait ainsi possible de retrouver, de proche en proche, des sucres qui peuvent exister primitivement en trop petites quantités pour être directement décelables.

Le problème peut alors se poser de savoir si la présence des autres sucres qui ont subi, bien entendu, le même degré de concentration ne vient pas gêner la recherche, comme nous l'avons indiqué page 47. En ce qui concerne le fructose et le glucose, par exemple, l'excès de l'un par rapport à l'autre peut venir brouiller les réactions ou les rendre incertaines.

Qu'il nous suffise de rappeler, à ce propos, que des précipitations, des combinaisons, des fermentations, peuvent permettre d'éliminer les sucres devenus en gênants excès. Il nous sera loisible alors de reprendre l'application de notre tableau dichotomique de recherches.

Si on a à faire à une analyse de plusieurs espèces de sucre, la formation par hydrolyse des aldéhydes du groupement furanique, s'effectue d'après les formules suivantes :

$$\underset{\text{pentose}}{C^5 H^{10} O^5} - 3\, H^2 O = \underset{\text{furfurol}}{C^5 H^4 O^2}$$

$$\underset{\text{methyl-pentose}}{C^6 H^{12} O^5} - 3\, H^2 O = \underset{\text{methyl-furfurol}}{C^6 H^6 O^2}$$

$$\underset{\text{hexoses}}{C^6 H^{12} O^6} - 3\, H^2 O = \underset{\text{oxyméthyl-furfurol}}{C^6 H^6 O^3}$$

Toutefois, certaines hexoses (glucose, galactose, etc...), en les chauffant avec un acide minéral concentré, donnent non seulement de l'oxyméthyl-furfurol mais aussi des petites quantités de furfurol ; en outre, certaines réactions des pentoses sont empêchées par la présence d'hexoses.

Pour ces raisons, nous avons jugé bon d'éliminer les hexoses ; et comme nous avons déjà indiqué que les hexoses sont fermentescibles, nous avons essayé d'éli-

miner les hexoses en les dédoublant à l'aide de la levure de bière.

Si on a une solution qui contient plusieurs sucres, voici la marche de l'analyse. On partage la solution en trois parties. Sur la première on cherche les pentoses, sur la deuxième on cherche les hexoses et sur la troisième on cherche les polysaccharides.

Etude de la première partie.

On traite avec quelques gr. de levure de bière, puis on laisse fermenter trois jours et on filtre. Pour savoir s'il y a des pentoses, on traite 2 cc. du filtrat par 2 cc. d'acide chlorhydrique et une pincée d'orcine, si on obtient une coloration bleu-violet, c'est qu'il y a des pentoses, car par la même réaction les hexoses donnent une coloration rouge orangé.

Une fois qu'on est assuré qu'il y a des pentoses on traite 10 cc. de la solution par 0 gr. 4 de benzylphényl-hydrazine et 6 cc. d'alcool à 75° et on laisse reposer la nuit. Si on obtient des cristaux jaunes on peut conclure qu'il y a de l'arabinose, on vérifie que les cristaux à froid sont insolubles dans l'eau et l'alcool, mais à chaud sont solubles dans l'alcool et difficilement solubles dans l'eau. Il faut aussi voir que le point de fusion est de 170°.

Si, au contraire, on n'obtient pas de cristaux, c'est qu'il n'y a pas d'arabinose. Alors, si on a encore de la solution fermentée avant de traiter par la benzylphényl-hydrazine, on commence tout de suite à faire les réactions colorées du xylose et du rhamnose. Si on a de l'arabinose, la solution après séparation de cristaux d'arabinose benzyl-phényl-hydrazone est traitée à chaud par 2 cc. à 3 cc. de formol à 40% et on chauffe au bain-marie. durant un quart d'heure environ. On laisse refroidir ; on sépare la formaldéhyde-hydrazone par plusieurs épuisements à l'éther. On chauffe pour chasser l'excès du formol

et on reprend par l'eau. La solution qu'on vient d'obtenir est partagée en deux parties :

1° Sur 5 cc. de solution on ajoute un 1 cc. d'une solution de naphtol β à 2 % dans l'alcool à 95°. On mélange avec 2 cc. d'acide sulfurique concentré. On agite ; si on a une coloration vineuse, c'est qu'il y a du xylose et peut-être du rhamnose.

2° Sur 2 cc. de solution on ajoute 2 cc. d'acétone pur et 2 cc. d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe au bain-marie bouillant pendant sept minutes ; si on obtient une coloration rouge groseille, c'est qu'il y a du rhamnose.

Etude de la deuxième partie.

On ajoute sur 20 cc. de la 2e partie de solution 0 gr. 4 de phényl-hydrazine, X gouttes d'acide acétique cristallisable et un peu d'alcool absolu ; on laisse reposer douze heures environ. Si on obtient des cristaux jaunes, c'est qu'il y a du mannose. On lave les cristaux à l'alcool et on vérifie qu'ils ont un point de fusion de 195°.

Sur les eaux mères, on ajoute 0 gr. 3 de méthyl-phényl-hydrazine asymétrique et d'alcool absolu jusqu'à obtention d'un liquide limpide ; on laisse au repos une nuit et le lendemain, s'il y a des cristaux, cela prouve qu'il y a du galactose.

Sur le filtrat, on ajoute un excès de formol et un peu d'alcool à 95°, afin de régénérer le sucre à l'état pur, On chauffe au bain-marie avec un réfrigérant ascendant pendant une heure. On laisse refroidir et le liquide est épuisé avec de l'éther. On chauffe de nouveau pour chasser l'excès de formol. Enfin, on décolore à l'aide du noir animal. La liqueur ainsi obtenue est divisée en deux parties.

1° Sur 5 cc. on ajoute 5 cc. de la solution glycolique de

Pieraerts : s'il y a réduction, on conclut à la présence du fructose.

2° Sur 10 cc. de la deuxième partie, on ajoute 5 cc. d'acide nitrique et on chauffe au bain-marie, on évapore jusqu'à consistance de sirop. On reprend par 5 cc. d'eau distillée et on sature par du carbonate de potassium sec et pulvérisé. On ajoute 2 cc. d'acide acétique cristallisable. On laisse refroidir en agitant ; si on obtient un dépôt cristallin caractéristique de saccharate de potassium, cela prouve qu'il y a du glucose.

Etude de la troisième partie.

On ajoute sur 20 cc. de solution 15 cc. de KOH à 20 % et on complète à 50 cc., puis on ajoute 15 cc. d'eau oxygénée à 3 % ; la liqueur qui doit être claire (si on ajoute un excès d'eau oxygénée) est chauffée dix minutes au bain-marie bouillant. On met ensuite un peu de terre d'infusoires et on chauffe encore dix minutes. On filtre et sur le filtrat on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. On porte à l'ébullition et on refroidit. Dans la liqueur qu'on vient d'obtenir, on recommence la technique que nous avons fait pour la deuxième partie. Si on trouve du glucose et lévulose c'est qu'on a du saccharose ; si on trouve du galactose et du glucose, c'est qu'on a du lactose ; si on ne trouve que du glucose c'est qu'on a du maltose.

ANALYSE SYSTÉMATIQUE DES SUCRES

I. Faire fermenter avec la levure de bière. Rechercher les pentoses (orcine + HCl) si positif ; ajouter huit fois son poids d'alcool à 75° + benzyl-phényl-hydrazine

- *a*) Cristaux jaunes F 170° ..... *Arabinose*
- *b*) le filtrat + formol ; chauffer, laver à l'éther ; chasser l'excès du formol par chauffage et reprendre par l'eau
  - (1) R. Dénigès *Xylose*
  - (2) + acétone + HCl *chauffer 7'*, rouge groseille persistant *Rhamnose*

II. + phényl-hydrazine + alcool en milieu acétique

- *a*) Cristaux jaunes F 195° ..... *Mannose*
- *b*) les eaux mères + méthyl-phényl-hydrazine
  - Cristaux ..... *Galactose*
  - Le filtrat + formol + alcool à 95° au bain-marie lavé à l'éther
    - (1) R. Pieraerts *Levulose*
    - (2) caractériser ac. saccharique *Glucose*

III. Ajouter 15 cc. KOH à 20 %, complèter à 50 cc. ; ajouter 15 cc. H^2O^2 à 3 % (la liqueur doit être claire) chauffer au bain-marie dix minutes ; ajouter terre d'infusoires, chauffer encore dix minutes ; filtrer ; le filtrat plus HCl dilué ; chauffer ; après refroidissement rechercher le deuxième groupe ..... *Polysaccharides*

Conclusions

Le problème général de l'analyse des sucres est tellement vaste et tellement complexe qu'il serait toujours facile de trouver des insuffisances ou des incertitudes aux méthodes ou aux techniques les plus soignées, les plus délicates. Les chimistes se sont résignés, depuis longtemps, à serrer les problèmes en multipliant les réactions d'identification et de contrôle.

Nous avons fait le présent travail dans le but de préciser les conditions expérimentales qui permettront toujours, même entre les mains des chercheurs débutants, une recherche assez rapide et assez sûre, par exemple, au cours de l'analyse de drogues inconnues.

L'ampleur du sujet nous a contraint à limiter nos recherches à une étude purement qualitative, nous avons contrôlé, nous-mêmes et refait un grand nombre de fois, toutes les réactions que nous proposons ici. La plupart sont bien connues, mais nous avons pu trouver cependant dans la littérature un certain nombre d'entre elles qui méritaient d'être mieux connues et plus souvent employées. Nous avons utilisé ces réactions non pas pour accumuler les vérifications et les contrôles, mais au contraire, pour clarifier le problème délicat de l'identification des sucres. On pourrait trouver que les exemples que nous avons choisis, que les applications que nous avons faites sont trop limités ; on pourrait opposer que certaines catégories de sucres vont se présenter à nous sous une indication vague, mais il sera toujours possible

en faisant appel à la littérature de confirmer la présence de tel ou tel sucre dans une catégorie déterminée.

Tout dépendra, en somme, du degré de précision que l'on se propose d'introduire dans l'analyse. Tout le grand chapitre des polysaccharides mériterait une étude détaillée. Enfin, pour le moment, le chapitre des glucosides ne se prête pas encore à l'établissement du tableau dichotomique. Ce sont de vastes champs de recherche et d'expérience que nous laissons à nos successeurs.

Il est un point sur lequel les auteurs restent parfois trop discrets : c'est la détermination des limites de sensibilité des réactions.

Nous avons pu dans un petit nombre de cas, élucider ce point et l'on comprend qu'il y a là encore un vaste champ d'étude.

Tout se passe pour nous, en ce moment, comme pour l'étude des anions et des cations pour laquelle une concentration suffisante reste pourtant nécessaire quelle que soit la sensibilité prévue dans le champ des réactions classiques.

Nous pensons avoir fait là œuvre utile en nous plaçant presqu'uniquement au point de vue pratique : nous espérons que les chimistes et les pharmaciens qui se consacrent à l'étude des drogues pourront tirer parti de nos modestes recherches.

Vu, Strasbourg, le 18 janvier 1940

Le Président du Jury :

CHARLES LAPP.

VU ET APPROUVÉ :

Strasbourg, le 18 janvier 1940

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

CHARLES LAPP.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Strasbourg, le 26 janvier 1940

Le Recteur de l'Académie, Président du Conseil de l'Université,

A. TERRACHER.

Bibliographie

Deniges. *Précis de Chimie Analytique*, 1913, p. 227.

Henry J. Horstman Fenton, M. A. et Miss Mildred Gostling. Action of Hodrogen Bromide in presence of Ether on carbohydratis et certain acids. *Journal of the chem. Soc. of London*, 1898, 73, 556.

Henry J. Hortsman Fenton, M. A. et Miss Moldred Gostling. B. Sc., Bathurst student of neunham College : Bromomethylfurfuraldehyde. *Journal of the chem. Soc. of*, London, 1899, 75, 423.

R. Maners et B. Tollens. Ueber die hydrolyse Pentosanhaltender Stoffe mittels verdünnten Sauren und mittels Sulfitflussykeit, sovie ubier die isolierung von Pentosen. *Berichte der chemis. Gesellschaft*, XXXVI, 1903, 3, p. 3311.

Hilger et Rothenfusser. Ueber die Bedentung der β naphtylhydrazone der zuckerarten, fur deren Erkennung und Trennung. *Berichte der Dent. chem. Geselschaft*, 35, 1902, 2.

Holleman. *Traité de Chimie Organique.*

Agaar. Thèse Doct. Pharmacie, Strasbourg, 1920.

Alder O. Uber Yerbun dungen des benzudins mit Zuckern, uebst einen Anreicter. ungsve fatren fur Fructose. *Berichte* 42, p. 1742.

Otho Ruff und Gerhard Ollendorf. Verfahren zur Rundarosse Clung und Trennung von Zuckern. *Berichte der D. chem ; Gesellschaft*, XXXII, 1899, 3, p. 3234.

V.-I. Gagamer. *Lehrbuch der chemischen Toxicologie*, 1909, p. 428.

Dirrheimer. Thèse Doct. Pharmacie, Strasbourg, 1930.

Neumann. *Biochem. Zeitschr.*, 1906, t. I, p. 383.

Tollen. *Annales der Chimie.* T. 228, p. 223.

Votoceck et Vondracek. *Ber. d. chem. Gesellschaft,* 1904, *t.* XXX, p. 3854.

Bial. *Biochemisches Zentralblatt.* T. I, p. 64.

Bertrand et Thomas. *Manipulations de chimie biologique,* Paris, 1918, p. 149.

Rosenthaler. *Der Nachweis organischer Verbindungen.* Stuttgart, 1923.

Molisch. *Monat. chim.,* 7, p. 198, 1886.

Rosenthaler. *Zeitschrift fur analyt. Chimie,* 1905, p. 292.

Berg. *B. S. C.,* 104, 3, 31, p. 1216.

* * *

Le reste de la bibliographie n'a pu être rapportée du laboratoire de Chimie de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

Table des Matières

INTRODUCTION 11

PREMIERE PARTIE

CLASSIFICATION DES SUCRES 17

DEUXIEME PARTIE

MÉTHODE GÉNÉRALE DE DÉTERMINATION DES SUCRES 19

Chapitre I. — Réactions générales 19
Chapitre II. — Détermination des Pentoses 24
Chapitre III. — Détermination des Hexoses 27
Chapitre IV. — Détermination des Polysaccharides. 30

TROISIEME PARTIE

FORMATION DES OSAZONES 33

QUATRIEME PARTIE

TABLEAU D'ANALYSE 37

Introduction 37
Chapitre I. — Recherche des Pentoses 38
Chapitre II. — Recherche des Hexoses 44
Chapitre III. — Recherche des Polysaccharides 50

CINQUIEME PARTIE

MARCHE GÉNÉRALE D'UNE ANALYSE 53
TABLEAU SYSTÉMATIQUE DES SUCRES 59

CONCLUSIONS 61